

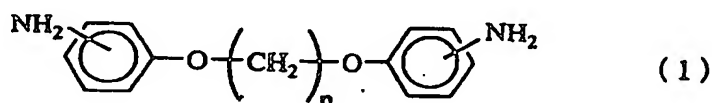
PCT

世界知的所有機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 G02F 1/1337	A1	(11) 国際公開番号 WO98/02776  (43) 国際公開日 1998年1月22日(22.01.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02397</p> <p>(22) 国際出願日 1997年7月10日(10.07.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/181829 1996年7月11日(11.07.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 宮本 禎夫(MIYAMOTO, Yoshio)(JP/JP) 佐野 俊一(SANO, Syunichi)(JP/JP) 三科 誠人(MISHINA, Makoto)(JP/JP) 袋 裕善(FUKURO, Hiroyoshi)(JP/JP) 〒274 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ALIGNING AGENT FOR LIQUID-CRYSTAL CELLS</p> <p>(54)発明の名称 液晶セル用配向処理剤</p> <p>(57) Abstract An aligning agent for liquid-crystal cells comprising as the main component a polyimide and/or polyimide precursor prepared by reacting and/or polymerizing a tetracarboxylic acid derivative component with a diamine component, characterized in that at least part of the diamine component is composed of a compound of general formula (1), (wherein n is an integer of 1 to 12) and that the aligning agent gives a tilt angle of alignment of 2° or below to nematic liquid crystals.</p> <div data-bbox="706 1228 1421 1333"><p>(1)</p></div>		

(57) 要約

テトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分を反応重合させることにより得られるポリイミド及び／またはポリイミド前駆体を主成分とする液晶セル用配向処理剤において、ジアミン成分の少なくとも一部が式(1)



(式中、nは1～12の整数)

で表わされるジアミン成分であり、かつネマティック液晶に対して2°以下の傾斜配向角を与えることを特徴とする液晶セル用配向処理剤。

参考情報

PCTに基いて公開される国際出口のパンフレット第一頁に配列されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

## 明細書

## 液晶セル用配向処理剤

## 技術分野

本発明は液晶セル用配向処理剤に関するものであり、更に詳しくはネマティック液晶分子が基板に対し低い傾斜配向角を有し、かつ液晶注入後の熱処理において傾斜配向角が変化しない良好な配向安定性を示し、また強誘電性液晶、反強誘電性液晶に対しても優れた配向均一性を示す液晶セル用配向処理剤に関するものである。

## 背景技術

液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。中でも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一对の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものである。

このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角をもって配向させることが重要である。

この様に液晶分子を配向させる代表的な方法としては、従来より二つの方法が知られている。第一の方法は、酸化珪素等の無機物を基板に対して斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定の傾斜配向角を有する安定した配向は得られるものの工業的には効率的ではない。第二の方法は、基板表面に有機被膜をもうけ、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用

されている。この様な液晶配向膜に使用されているポリイミドの代表的な例としては、特開昭61-47932号公報に開示されるものがある。

一方、カイラルスメクチック相を有する強誘電性液晶や反強誘電性液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し、層方向が一方向に向くように配列させた強誘電性液晶表示素子や反強誘電性液晶表示素子では、液晶分子が有する自発分極と電界の直接的な相互作用により、ネマティック液晶表示素子よりも優れた高速応答性、高視野角特性を有することが知られている。さらに、強誘電性液晶や反強誘電性液晶が有する螺旋ピッチよりもセルギャップを薄くした表面安定型強誘電性液晶素子、表面安定型反強誘電性液晶素子では、ネマティック液晶表示素子にはない、双安定性や三安定性を示し、単純マトリックス電極構造でも高精細の表示素子を作製できることが知られている。

このような強誘電性液晶素子、反強誘電性液晶素子では、液晶分子を均一にかつ一定方向に配向させることが極めて重要である。このように液晶を配向させる代表的な方法としては、ネマティック液晶表示素子と同様に、酸化珪素などの無機物を斜め方向から蒸着して基板上に無機膜を形成する方法と、基板表面に誘起皮膜をもうけ、その表面を布で一定方向にラビングする方法が知られている。ラビングする有機膜としては、ネマティック液晶表示素子と同様に化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが一般的に使用されている。しかしながら、従来のポリイミドでは強誘電性液晶あるいは反強誘電性液晶に対して必ずしも十分に満足させる配向性が得られなかった。また例え良い配向が得られても、ポリイミドの合成面で問題があり実用化の上で問題となっていた。

正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、TN型の電界効果型液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角をもって配向させることが重要である。特に近年、TN型の電界効果型液晶表示素子において、コントラストを向上させるために2°以下の低い傾斜配向角を安定に得ることが要求されている。

しかし、従来のポリイミドを用いた液晶配向膜は、液晶注入後の傾斜配向角に

において、低い傾斜配向角を発現するものはあるものの、液晶のアイソトロピック温度以上に加熱（以下アイソトロピック処理という）した際に傾斜配向角が変化してしまう場合があった。また、アイソトロピック処理により、傾斜配向角が低下して液晶分子の配向が乱れてしまう問題もあった。これらの問題は、今後の液晶表示素子に於いて、更に高コントラストで均一な液晶表示を達成する上では極めて重要な課題であり、熱処理に対して安定に $2^{\circ}$ 以下の低い傾斜配向角を与えるポリイミド配向膜が切望されていた。

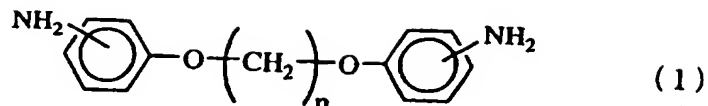
一方、強誘電性液晶素子、反強誘電性液晶素子では、液晶の均一な初期配向を得ることが極めて重要であり、この配向状態が液晶素子の性能に大きな影響を与えることが知られている。しかしながら、強誘電性液晶や反強誘電性液晶の配向状態を均一に制御することは困難で、一般にラビングしたポリイミド膜上ではジグザク欠陥等の配向欠陥が観測され、これがコントラストの低下等の液晶素子の性能を著しく低減させる問題点があった。また強誘電性液晶を良好に配向させる配向膜として、特開平8-248424号公報に開示されるような、主鎖がアルキレン基を有する脂肪族ジアミンを使用することができる。しかしながら、このような脂肪族ジアミンは重合反応性に劣り、一定のポリイミドワニスを得る上で問題を有していた。

本発明の目的は、ネマティック液晶を用いた液晶セル用配向処理剤において、熱処理に対して安定した低い傾斜配向角を有する液晶配向膜を得ることができ、高コントラストで均一な液晶表示を得ることができる液晶セル用配向処理剤及び強誘電性液晶や反強誘電性液晶を用いた液晶セル用配向処理剤において、該液晶の配向状態を均一に制御する液晶セル用配向処理剤の提供にある。

#### 発明の開示

本発明は、液晶セル用配向処理剤に関するものであり、ネマティック液晶を用いた液晶セル用配向処理剤において、熱処理に対して安定した低い傾斜配向角を有する液晶セル用配向処理剤を詳細かつ系統的に鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、テトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分を反応重合させることにより得られるポリイミド及び／またはポリイミド前駆体を主成分とする液晶セル用配向処理剤において、ジアミン成分の少なくとも一部が下記（1）



(式中、 $n$ は1～12の整数)

で表されるジアミンであり、かつネマティック液晶に対して $2^\circ$ 以下の傾斜配向角を与えることを特徴とする液晶セル用配向処理剤に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる式(1)で表されるジアミンは、一般的に以下のように合成される。 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジハロゲノアルカンと、ニトロフェノールをモル比1:2でアセトニトリルに溶解させた後、炭酸カリウム共存下、 $80^\circ\text{C}$ で還流し、ジニトロ化合物を得る。このジニトロ化合物を還元して式(1)で表されるジアミンを得る。還元法としては、例えば、室温下、パラジウム-炭素(Pd/C)触媒等を用い、接触水素添加法が挙げられる。

本発明に於ける液晶配向処理剤は、特定のジアミン構造を有するポリイミド及び/またはポリイミド前駆体より成り、これを有機極性溶媒に溶解させた樹脂溶液を透明電極付きの基板上に塗布したのち、乾燥、焼成することによりポリイミド樹脂膜を形成し、次いで膜表面をラビング処理等の配向処理を施して液晶配向膜として用いるものである。

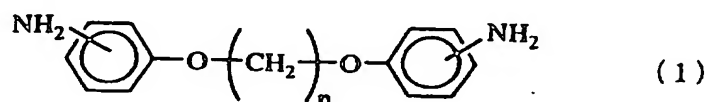
本発明の液晶配向処理剤は、ネマティック液晶分子が基板に対し低い傾斜配向角を有しかつ熱処理において、傾斜配向角が変化しない良好な配向性を有し、また、前記性能を有する液晶配向処理剤を強誘電性液晶、反強誘電性液晶に対して配向処理剤として用いた場合、良好な配向性を有するものである。

本発明に用いられるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体は、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸及びナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、更には、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸及び3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク

酸等の脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物等が挙げられる。この中で、本発明の効果を十分に得る上で、ピロメリット酸等の芳香族テトラカルボン酸またはシクロブタンテトラカルボン酸を使用することが特に好ましい。

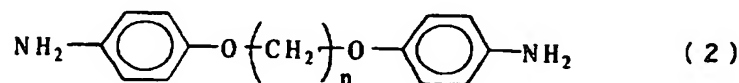
また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体は1種であっても2種以上混合して使用しても良い。

式(1)



(式中、nは1～12の整数)

で表されるジアミン成分は、式(2)



(式中、nは1～12の整数)

で表されるビス(4-アミノフェノキシ)アルカンが実用上好ましい。

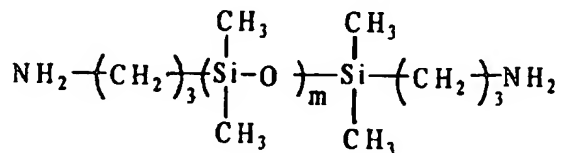
式(1)及び式(2)に於けるnは、nが大きくなると得られるポリイミドの耐熱性が低下するため、1～12、好ましくは1～10、より好ましくは1～8である。

式(2)の具体例としては、ビス(4-アミノフェノキシ)メタン、1,2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1,6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、1,7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、1,8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン、1,9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、1,10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン等が挙げられる。

特に1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタンが好ましい。

全ジアミン成分の中で、式(1)で表されるジアミン成分の占める割合としては、ネマティック液晶に対して2°以下の低い傾斜配向角を与える範囲内であれば特に限定されないが、式(1)で表される50~100mol%、好ましくは70~100mol%、特に85~100mol%である。

本発明に於ける式(1)で表されるジアミン成分以外のジアミンの例としては、敢えてその具体例を挙げれば、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン、更には、



(mは1~10の整数)

などのジアミノシロキサンが挙げられる。

また、これらジアミンの1種または2種以上を混合して使用することもできる。

テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応、重合させポリイミド前駆体とするが、この際用いるテトラカルボン酸誘導体としてはテトラカルボン酸二無水物



を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル数の比は0.8から1.2であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎるとポリイミド塗膜の強度が不十分であり、また重合度が大きすぎるとポリイミド塗膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応に於ける生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で、0.05～5.0 dl/g（温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 dl/dl）とするのが好ましい。

テトラカルボン酸二無水物と1級ジアミンを反応、重合させる方法としては、通常、溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン等を挙げることが出来る。これらは単独でも、また混合して使用しても良い。更に、ポリイミド樹脂前駆体を溶解しない溶剤であっても、その溶剤を均一溶液が得られる範囲内で上記溶剤に加えて使用しても良い。その際の反応温度は-20℃～150℃、好ましくは-5℃～100℃の任意の温度を選択することができる。

ポリイミド樹脂前駆体をポリイミド樹脂に転化するには、加熱により脱水閉環する方法が採用される。この加熱脱水閉環温度は、150℃～450℃、好ましくは170℃～350℃の任意の温度を選択することができる。この脱水閉環に要する時間は、反応温度にもよるが30秒～10時間、好ましくは5分～5時間が適当である。

また、ポリイミドが有機溶媒に溶解するいわゆる可溶性ポリイミドの場合、テトラカルボン酸二無水物と1級ジアミンを反応して得られたポリイミド前駆体を溶液中で公知の脱水閉環触媒を用いてイミド化することができる。

このように得られたポリイミド樹脂溶液はそのまま使用することができ、又メタノール、エタノール等の貧溶媒に再溶解させて使用することもできる。

再溶解させる溶媒は、得られたポリイミド樹脂を溶解させるものであれば特に限定されないが、その例として、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-

エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、ジグリム等が挙げられる。

上記のようにして得られた本発明のポリイミド及び／又はポリイミド前駆体溶液を、スピンコート、転写印刷法などの方法を用いて透明電極の付いたガラスまたはプラスチック等の透明基板上に塗布し、これを上記の条件により加熱処理してポリイミド膜を形成する。この際のポリイミド膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で、100 Å～3000 Åが適当である。次いで該樹脂膜をラビング処理等の配向処理を施し、液晶配向処理剤として使用することができる。

以下に実施例を上げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン 22.8 g (0.1モル) と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g (0.098モル) をN-メチルピロリドン (以下NMPと省略する) 343.5 g 中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 0.9 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP中 30℃) のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に3500 rpmでスピンコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶 (メルク社製 ZLI-2293) を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、1.0°であり、低く安定な傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定した

ところ、 $1.0^\circ$  であり、低い傾斜配向角であった。

#### 実施例 2

1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン 24.2 g (0.1 モル) と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g (0.098 モル) を N-メチルピロリドン (以下 NMP と省略する) 343.5 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度  $0.8 \text{ dl/g}$  (濃度  $0.5 \text{ g/dl}$ 、NMP 中  $30^\circ\text{C}$ ) のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を NMP により総固形分 4 重量%に希釈後、ガラス基板に  $3500 \text{ rpm}$  でスピンコートし、ついで  $80^\circ\text{C}$  で 5 分、 $250^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱処理することにより厚さ  $1000 \text{ \AA}$  のポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、 $50 \mu\text{m}$  のスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶 (メルク社製 ZLI-2293) を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $0.9^\circ$  であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを  $120^\circ\text{C}$ 、1 時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $1.0^\circ$  であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例 3

1, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン 34.2 g (0.1 モル) と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g (0.098 モル) を N-メチルピロリドン (以下 NMP と省略する) 302.6 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度  $0.75 \text{ dl/g}$  (濃度  $0.5 \text{ g/dl}$ 、NMP 中  $30^\circ\text{C}$ ) のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を NMP により総固形分 4 重量%に希釈後、ガラス基板に  $3000 \text{ rpm}$  でスピンコートし、ついで  $80^\circ\text{C}$  で 5 分、 $250^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱処理する

ことにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶（メルク社製ZLI-2293）を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、0.9°であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、0.9°であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例4

1, 12-ビス（4-アミノフェノキシ）ドデカン38.4 g（0.1モル）と1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.2 g（0.098モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）326.4 g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.70 dl/g（濃度0.5 g/dl、NMP中30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分 4重量%に希釈後、ガラス基板に2800 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶（メルク社製ZLI-2293）を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、1.7°であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定した

ところ、 $1.7^\circ$ であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例 5

1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン 12.1 g (0.05モル)と、ジアミノジフェニルエーテル 10.1 g (0.05モル)、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g (0.098モル)をN-メチルピロリドン(以下NMPと省略する) 234.6 g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 0.86 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP中 30℃)のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に3500 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶(メルク社製ZLI-2293)を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $1.9^\circ$ であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $1.9^\circ$ であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例 6

1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン 19.4 g (0.08モル)と、ジアミノジフェニルエーテル 4 g (0.02モル)、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g (0.098モル)をN-メチルピロリドン(以下NMPと省略する) 241.4 g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 0.86 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP中 30℃)のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に4000 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶（メルク社製ZLI-2293）を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、1.7°であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、1.7°であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例7

1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ブタン22.8 g（0.1モル）とピロメリット酸2無水物21.8 g（0.096モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）252.7 g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.92 dl/g（濃度0.5 g/dl、NMP中30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に4000 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶（メルク社製ZLI-2293）を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、0.9°であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状

態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $0.9^\circ$ であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例 8

1, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン 31.4 g (0.1 モル) と 1, 2, 3, 4, -シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g (0.098 モル) を N-メチルピロリドン (以下 NMP と省略する) 286.7 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度  $0.76 \text{ dl/g}$  (濃度  $0.5 \text{ g/dl}$ 、NMP 中  $30^\circ\text{C}$ ) のポリイミド前駆体を再現性良く得ることができた。

この溶液を NMP により総固形分 4 重量%に希釈後、ガラス基板に 3000 rpm でスピンコートし、ついで  $80^\circ\text{C}$  で 5 分、 $250^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱処理することにより厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、 $50 \mu\text{m}$  のスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶 (メルク社製 ZLI-2293) を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $1.0^\circ$ であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを  $120^\circ\text{C}$ 、1 時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $1.0^\circ$ であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例 9

1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン 24.2 g (0.1 モル) とピロメリット酸二無水物 21.8 g (0.096 モル) を N-メチルピロリドン (以下 NMP と省略する) 260.6 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度  $0.94 \text{ dl/g}$  (濃度  $0.5 \text{ g/dl}$ 、NMP 中  $30^\circ\text{C}$ ) のポリイミド前駆体を再現性良く得ることができた。

この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に4500rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立て、ネマティック液晶（メルク社製ZLI-2293）を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、0.9°であり、低い傾斜配向角であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、0.9°であり、低く安定な傾斜配向角であった。

#### 実施例10

実施例1と同じポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。即ち、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ブタン22.8g（0.1モル）と1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.2g（0.098モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）343.5g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.9dl/g（濃度0.5g/dl、NMP中30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を実施例1と同様にNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に3500rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を2μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶（チッソ社製CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。



## 実施例 1 1

実施例 2 と同じポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。即ち、1, 5-ビス（4-アミノフェノキシ）ペンタン 24.2 g（0.1 モル）と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g（0.098 モル）を N-メチルピロリドン（以下 NMP と省略する）343.5 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 0.8 dl/g（濃度 0.5 g/dl、NMP 中 30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を実施例 2 と同様に NMP により総固形分 4 重量%に希釈後、ガラス基板に 3500 rpm でスピンコートし、ついで 80℃で 5 分、250℃で 1 時間加熱処理することにより厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を 2 μm のスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性メクチック液晶（チッソ社製 CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。

## 実施例 1 2

実施例 3 と同じポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。即ち、1, 9-ビス（4-アミノフェノキシ）ノナン 34.2 g（0.1 モル）と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.2 g（0.098 モル）を N-メチルピロリドン（以下 NMP と省略する）302.6 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 0.75 dl/g（濃度 0.5 g/dl、NMP 中 30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を実施例 3 と同様に NMP により総固形分 4 重量%に希釈後、ガラス基板に 3000 rpm でスピンコートし、ついで 80℃で 5 分、250℃で 1 時間加熱処理することにより厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を 2 μm のスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性メ

クチック液晶（チッソ社製CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 実施例 13

実施例7と同じポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。即ち、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ブタン22.8g（0.1モル）とピロメリット酸2無水物21.8g（0.096モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）252.7g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.92dl/g（濃度0.5g/dl、NMP中30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を実施例7と同様にNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に4000rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を2μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶（チッソ社製CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 実施例 14

実施例8と同じポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。即ち、1, 7-ビス（4-アミノフェノキシ）ヘプタン31.4g（0.1モル）と1, 2, 3, 4, -シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.2g（0.098モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）286.7g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.76dl/g（濃度0.5g/dl、NMP中30℃）のポリイミド前駆体を再現性良く得ることができた。

この溶液を実施例8と同様にNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス

基板に3000rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を2μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶（チッソ社製CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 実施例15

実施例9と同じポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。即ち、1,5-ビス（4-アミノフェノキシ）ペンタン 24.2g（0.1モル）とピロメリット酸2無水物21.8g（0.096モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）260.6g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.94dl/g（濃度 0.5g/dl、NMP中30℃）のポリイミド前駆体を再現性良く得ることができた。

この溶液を実施例9と同様にNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に4500rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を2μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶（チッソ社製CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 比較例1

ジアミノジフェニルエーテル20.0g（0.1モル）と1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物19.2g（0.098モル）をN-メチルピロリドン（以下NMPと省略する）343.5g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液を調製した。重合反応は容易かつ均

一に進行し、還元粘度0.98 dl/g (濃度0.5 g/dl、NMP中30℃)のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分3重量%に希釈後、ガラス基板に3000 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶(メルク社製ZLI-2293)を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、3.6°であった。

更にこの液晶セルを120℃、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていたが、このセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、4.1°であり、熱処理によって傾斜配向角は高くなり、熱処理後、低い傾斜配向角は得られなかった。

#### 比較例2

4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン22.6 g (0.1モル)と1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物19.2 g (0.098モル)をN-メチルピロリドン(以下NMPと省略する)343.5 g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度0.78 dl/g (濃度0.5 g/dl、NMP中30℃)のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、ガラス基板に3500 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶(メルク社製ZLI-2293)を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向

をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、 $3.8^\circ$ であった。

更にこの液晶セルを $120^\circ\text{C}$ 、1時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥の多い配向状態であった。

#### 比較例 3

ジアミノジフェニルエーテル $20.0\text{ g}$  ( $0.1$ モル)と1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物 $19.2\text{ g}$  ( $0.098$ モル)をN-メチルピロリドン (以下NMPと省略する)  $343.5\text{ g}$ 中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 $0.98\text{ dl/g}$  (濃度 $0.5\text{ g/dl}$ 、NMP中 $30^\circ\text{C}$ ) のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分 3重量%に希釈後、ガラス基板に $3000\text{ rpm}$ でスピコートし、ついで $80^\circ\text{C}$ で5分、 $250^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理することにより厚さ $1000\text{ \AA}$ のポリイミド樹脂膜を形成した。この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を $2\text{ }\mu\text{m}$ のスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶 (チッソ社製CS-1014) を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、多数のジグザグ欠陥、線状欠陥が観測され、強誘電性液晶の配向が不均一であった。

#### 比較例 4

4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン $22.6\text{ g}$  ( $0.1$ モル)と1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物  $19.2\text{ g}$  ( $0.098$ モル)をN-メチルピロリドン (以下NMPと省略する)  $343.5\text{ g}$ 中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、還元粘度 $0.78\text{ dl/g}$  (濃度 $0.5\text{ g/dl}$ 、NMP中 $30^\circ\text{C}$ ) のポリイミド前駆体を得た。

この溶液をNMPにより総固形分 4重量%に希釈後、ガラス基板に $3500\text{ rpm}$ でスピコートし、ついで $80^\circ\text{C}$ で5分、 $250^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理することにより厚さ $1000\text{ \AA}$ のポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を $2\text{ }\mu\text{m}$ の

スペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶（チッソ社製CS-1014）を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、多数のジグザグ欠陥、線状欠陥が観測され、強誘電性液晶の配向が不均一であった。

#### 比較例 5

1, 6-ジアミノヘキサン 11.6 g (0.1 モル) と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸 2 無水物 19.2 g (0.098 モル) を N-メチルピロリドン（以下 NMP と省略する）174.5 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体（ポリアミック酸）溶液の調整を試みた。しかしながら重合反応は、1, 6-ジアミノヘキサンの塩基性が高いために塩を形成し、均一には進行しなかった。さらに、酸無水物の仕込み量を同量にしても 1, 6-ジアミノヘキサンの塩基性が高いために塩を形成し、またその塩の形成が定量的でないため、重合の度に異なった粘度のポリイミド前駆体を得られた。異なった粘度のポリイミド前駆体の一例として、還元粘度 0.5 dl/g（濃度 0.5 g/dl、NMP 中 30℃）のポリイミド前駆体を得た。

この溶液を NMP により総固形分 6 重量%に希釈後、ガラス基板に 3000 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 5 分、250℃ で 1 時間加熱処理することにより厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を形成した。

この塗膜を布でラビングしたのち、50 μm のスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立てて、ネマティック液晶（メルク社製 ZLI-2293）を注入し、液晶セルを作成した。

この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、1.9° であった。

更にこの液晶セルを 120℃、1 時間オープン中で加熱処理したのち、配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向をしていたが、このセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ、2.5° であり、熱処理によって傾斜配向角は高くなり、熱処理後、低い傾斜配向角は得られなかった。

#### 比較例 6

1, 6-ジアミノヘキサン 11.6 g (0.1 モル) と 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸 2 無水物 19.2 g (0.098 モル) を N-メチルピロリドン (以下 NMP と省略する) 174.5 g 中、室温で 10 時間反応させポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液の調整を試みた。重合反応は、1, 6-ジアミノヘキサンの塩基性が高いために塩を形成し、均一には進行しなかった。さらに、酸無水物の仕込み量を同量にしても 1, 6-ジアミノヘキサンの塩基性が高いために塩を形成し、またその塩の形成が定量的でないため、重合の度に異なった粘度のポリイミド前駆体を得られた。異なった粘度のポリイミド前駆体の一例として、還元粘度 0.5 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中 30℃) のポリイミド前駆体を得た。

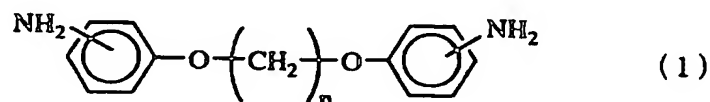
この溶液を NMP により総固形分 6 重量%に希釈後、ガラス基板に 3000 rpm でスピコートし、ついで 80℃で 5 分、250℃で 1 時間加熱処理することにより厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を形成した。この塗膜を布でラビングしたのち、ラビング処理された各々の基板を 2 μm のスペーサーを挟んで、ラビング方向を平行にして組み立て、ついで強誘電性スメクチック液晶 (チソ社製 CS-1014) を注入して、表面安定化型液晶セルを作製した。このセルの配向状態を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶セルの全領域にわたり欠陥は観測されず、強誘電性液晶が均一に配向していることが確認された。しかしながら、強誘電性液晶の配向性は良いが、1, 6-ジアミノヘキサンの塩基性が高いために塩を形成し、またその塩の形成が定量的でないため、重合の度に異なった粘度のポリイミド前駆体を得られるため、再現性の良いポリイミド前駆体を調整するのは困難であった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明による液晶配向処理剤により、熱的に安定した低い傾斜配向角をもつ優れた液晶配向膜を得ることが可能となり、従来以上にコントラストの高い液晶素子を得ることができる。また本発明による液晶配向処理剤を使用することにより、強誘電性液晶表示素子や反強誘電性液晶表示素子は優れた特性を示す。

## 請求の範囲

1. テトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分を反応重合させることにより得られるポリイミド及び／またはポリイミド前駆体を主成分とする液晶セル用配向処理剤において、ジアミン成分の少なくとも一部が式(1)



(式中、nは1～12の整数)

で表わされるジアミン成分であり、かつネマティック液晶に対して2°以下の傾斜配向角を与えることを特徴とする液晶セル用配向処理剤。

2. ジアミン成分のうち式(1)で表されるジアミンが全ジアミン成分中で50mol%以上である請求項1記載の液晶セル用配向処理剤。

3. テトラカルボン酸誘導体成分が芳香族テトラカルボン酸誘導体及びシクロブタンテトラカルボン酸誘導体より選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸誘導体である請求項1記載の液晶セル用配向処理剤。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02397

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 9-265098, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), October 7, 1997 (07. 10. 97), Example 3 (Family: none)	1 - 3
Y	JP, 6-194670, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), July 15, 1994 (15. 07. 94) (Family: none)	1 - 3
Y	JP, 63-78130, A (Asahi Glass Co., Ltd.), April 8, 1988 (08. 04. 88), Example 1 (Family: none)	1 - 3
Y	JP, 3-214122, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), September 19, 1991 (19. 09. 91), Page 3, lower right column, lines 3, 4 (Family: none)	1 - 3
Y	JP, 8-114808, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), May 7, 1996 (07. 05. 96) (Family: none)	1 - 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 7, 1997 (07. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

October 14, 1997 (14. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/02397

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G 02 F 1/1337

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G 02 F 1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年  
日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P, 9-265098, A (日立化成工業株式会社) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97) 実施例3 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P, 6-194670, A (日立化成工業株式会社) 15. 7月. 1994 (15. 07. 94) (ファミリーなし)	1-3
Y	J P, 63-78130, A (旭硝子株式会社) 8. 4月. 1988 (08. 04. 88) 実施例1 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P, 3-214122, A (日本合成ゴム株式会社) 19. 9月. 1991 (19. 09. 91) 第3頁右下欄第3-4行 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 10. 97

国際調査報告の発送日

14.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤岡 啓行

2K

9225

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-114808, A (日本合成ゴム株式会社) 7. 5月. 1996 (07. 05. 96) (ファミリーなし)	1-3